

# CONSTRUCCIÓN DE REDES POLIMÉRICAS INTELIGENTES



Universidad  
Carlos III de Madrid

**Autor: LUIS MARTÍN SÁNCHEZ**

**Tutores: VERÓNICA SAN MIGUEL ARNAZ**

**JUAN PEDRO FERNÁNDEZ BLÁZQUEZ**



## **Agradecimientos**

*Este trabajo ha sido realizado en el departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad Carlos III de Madrid y el instituto de investigación de la Comunidad de Madrid IMDEA Materiales. Ha sido dirigido por los doctores Verónica San Miguel Arnanz y Juan Pedro Fernández Blázquez, a los que agradezco el interés mostrado en todo momento para poder llegar a este punto.*

*La realización del trabajo de final de Grado no hubiera sido posible sin el gran apoyo de mi familia y mis tutores del proyecto Juanpe y Verónica por lo mucho que me han enseñado y la paciencia que han tenido para poder hacer que pueda ampliar mis conocimientos y realizar este trabajo de una manera más que agradable en el tiempo que compartí con ellos*

*También me gustaría mucho agradecer a mis compañeros de laboratorio en la Universidad: Andrés, Nieves, Guillermo, Sara, y alguno más que ahora no recuerdo que gracias a su alegría y gusto por su trabajo me han ayudado mucho a estar en un lugar con un ambiente ideal para el estudio y la realización de este proyecto.*

*Quisiera agradecer los buenos momentos pasados en IMDEA Materiales y a personas como Jaime, Dani y Nerea que han contribuido a que pasara muy buenos momentos allí con su presencia y el gusto que le ponen a aquello que hacen.*

*Por último y de manera especial quisiera agradecer a mis padres, Carmen y Luciano que siempre supieron estar allí para apoyarme y animarme en todo lo que hiciera falta , y muchos grandes amigos que me inspiraron en este apasionante mundo científico. Por tanto, es a ellos a quienes va dedicada esta memoria.*



# ÍNDICE

*Página*

<b>Capítulo I: Resumen e introducción del estudio.....</b>	<b>7</b>
1.1- Objetivos.....	9
1.2- Estado del Arte.....	10
1.2-1. Reacción de entrecruzamiento a través de la reacción de Diels-Alder.....	10
1.2-2. Cristales Líquidos.....	12
1.2-3. Polímeros Cristal Líquido de cadena principal.....	13
1.2-4. Efecto Memoria de Forma.....	14
1.2-5. Aplicaciones.....	16
 <b>Capítulo II: Parte Experimental y metodología de trabajo.....</b>	<b>18</b>
2.1- Proceso de Síntesis.....	20
2.2- Técnicas de Caracterización.....	23
2.3- Mezclas de Polímeros para entrecruzamientos por Diels-Alder.....	24
.	
 <b>Capítulo III: Discusión de resultados.....</b>	<b>26</b>
3.1- Caracterización de los Polímeros Sintetizados.....	26
3.1.1- Resonancia Magnética Nuclear (RMN).....	26
3.1.2- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	28
3.2- Análisis de las mezclas propuestas.....	34
 <b>Capítulo IV: Conclusiones.....</b>	<b>42</b>
 <b>Capítulo V: Desarrollos Futuros.....</b>	<b>44</b>
 <b>Capítulo VI: Bibliografía.....</b>	<b>45</b>



# **CAPÍTULO I: RESUMEN E INTRODUCCIÓN DEL ESTUDIO**

## **RESUMEN**

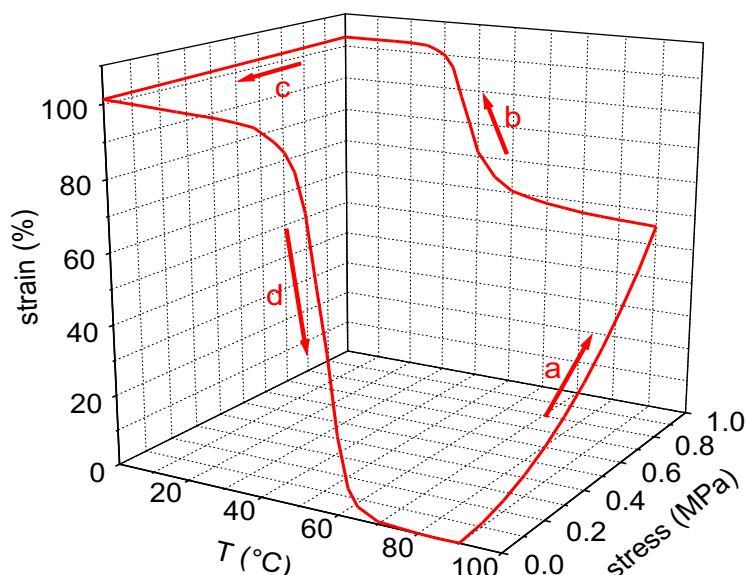
El trabajo de investigación que se propone aborda la preparación, caracterización y evaluación de las propiedades de nuevos elastómeros cristal líquido de cadena principal. Para ello se planea la preparación de redes ligeramente entrecruzadas de poliésteres esmécticos. El objetivo fundamental de este trabajo es conseguir materiales termoestables reversibles, ya que serán entrecruzados por la reacción de Diels-Alder, con potenciales propiedades de memoria de forma.

## **INTRODUCCIÓN**

Las redes ligeramente entrecruzadas de polímeros cristal líquido, denominadas Elastómeros Cristal Líquido, ECL, combinan las propiedades mecánicas de las redes poliméricas con la interesante estructura anisotrópica de las fases cristal líquido. Consecuentemente, estos materiales presentan propiedades únicas, con un gran potencial de aplicación en diversas áreas. En particular, han sido calificados como materiales con memoria de forma, que se caracterizan por la capacidad de retornar a su forma original bajo la aplicación de un estímulo externo. Sus propiedades termo-mecánicas, electro-mecánicas y foto-mecánicas han llevado a sugerir que estos materiales puedan ser posibles candidatos para músculos artificiales o actuadores.

El efecto de memoria de forma no está relacionado con una propiedad específica del material, sino que resulta de la combinación entre la estructura y la morfología del polímero junto con un procesamiento adecuado del sistema. Por tanto, el estudio de los ECL involucra muchos aspectos fundamentales, relacionados con la elasticidad, microestructura y morfología, memoria de forma, etc., además de la búsqueda de nuevas rutas de síntesis y desarrollos conceptuales.

En estos sistemas, el estímulo externo es la temperatura: por encima de la temperatura de isotropización del ELC,  $T_i$ , y por aplicación de un esfuerzo se adquiere una deformación determinada, al enfriar el sistema debido a la formación de la mesofase el material fija esta nueva forma. La forma inicial se recupera al calentar de nuevo por encima de la temperatura de isotropización.



**Figura 1.** El efecto de memoria de forma se cuantifica generalmente mediante experimentos termomecánicos cíclicos semejantes al esquematizado en la figura, los cuales constan de varias etapas: a) deformación inicial a  $T > T_i$ ; b) enfriamiento hasta  $T < T_i$  a deformación constante; c) retracción a temperatura constante hasta deformación cero para fijar la forma transitoria; d) recuperación de la forma permanente mediante calentamiento hasta  $T > T_i$ ; e) repetición del ciclo.

Los ECL de cadena principal están recibiendo una atención creciente aprovechando la mayor conexión entre el orden cristal líquido y la deformación de la red. Ese interés es todavía mayor en sistemas que exhiban mesofases esmécticas<sup>1</sup> debido a las excelentes propiedades mecánicas de los ECL esmécticos como consecuencia de su estructura en capas, lo que les confiere unas posibilidades de aplicación práctica muy interesantes.

El problema que suelen presentar los ECL esmécticos de cadena principal son sus altas temperaturas de transición, con las consiguientes dificultades en el procesado. Sin embargo, el empleo de grupos mesógenos no muy voluminosos, junto con la presencia



de espaciadores oximetilénicos flexibles, hace que dichas temperaturas puedan modularse a voluntad. Considerando, por tanto, que los cambios de forma vienen activados por la temperatura de isotropización, la selección apropiada del espaciador permitirá obtener valores de  $T_i$  a medida para una posible aplicación concreta, siempre partiendo de la premisa que la formación de la red no impida la formación del ordenamiento esméctico.

## **1.1 OBJETIVOS**

La investigación que se propone aborda la obtención, caracterización y evaluación de las propiedades de nuevos ECL de cadena principal. Se planea la preparación de redes ligeramente entrecruzadas de poliésteres semiflexibles esmécticos basados en el grupo mesógeno bifenilo.

Para la preparación de estas redes tridimensionales se procede primero a sintetizar los polímeros en el laboratorio, para después hacer mezclas de polímeros que contengan grupos susceptibles de dar lugar a la reacción de Diels-Alder y por tanto producirse el fenómeno de entrecruzamiento.

Teniendo en cuenta estas condiciones buscamos que nuestros elastómeros cristal líquido, ELC, cumplan las siguientes características:

- 1) Presentar el fenómeno de entrecruzamiento, observando así un aumento en la transición vítrea del sistema.*
- 2) Mantener la posibilidad de formar mesofases esmécticas.*
- 3) Identificar el fenómeno de la reacción del Diels-Alder permitiendo la observación de su reacción inversa (Retro Diels-Alder).*
- 4) Presentar efectos significativos de memoria de forma.*

## **1.2 ESTADO DEL ARTE**

En esta sección se presenta una revisión del trabajo previamente desarrollado en esta línea de investigación:

### **1.2.1 Reacción de entrecruzamiento a través de la reacción de Diels-Alder**

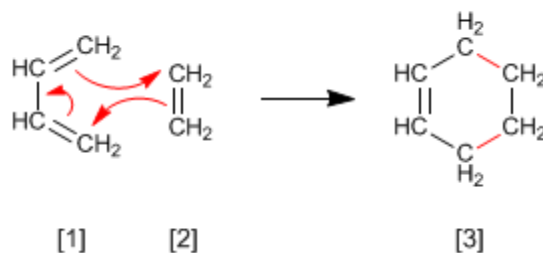
Normalmente las resinas por sí mismas no presentan ninguna propiedad técnica útil hasta que son endurecidas mediante reacciones químicas. Su estructura química ha de ser transformada en un entramado o red tridimensional, constituida por enlaces covalentes en todas las direcciones. Puesto que las resinas base son lineales, es preciso, normalmente en el momento de la aplicación, añadir un agente de entrecruzamiento adecuado que transforme el polímero lineal soluble en un polímero entrecruzado insoluble e infusible. Este proceso se conoce con el nombre de curado, entrecruzamiento o endurecimiento de la resina.

**La reacción de Diels-Alder** es una de las reacciones más reportadas en las últimas décadas en química orgánica para la formación de anillos de seis eslabones. La reacción de adición tiene lugar entre un compuesto con dos dobles enlaces conjugados (dieno) y una olefina simple o alqueno (dienófilo).

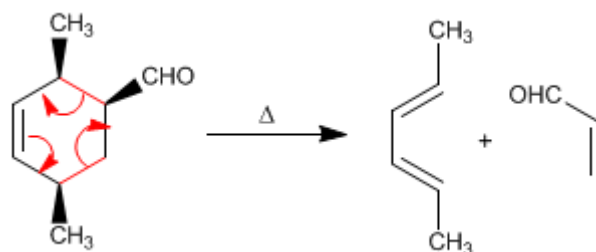
La reacción puede tener lugar incluso si algunos de los átomos en el anillo de nueva creación no son de carbono. En este caso la reacción se denomina hetero-Diels-Alder. Algunas de las reacciones de Diels-Alder son reversibles, la reacción de descomposición del sistema cíclico se denomina retro-Diels-Alder.

En el siguiente esquema (Figura 2) se muestra el proceso de la reacción de Diels-Alder y su inversa:

A)



B)



**Figura 2.** (A) Esquema de la reacción de Diels-Alder; [1] dieno, [2] dienófilo y [3] anillo de seis eslabones. (B) Esquema de la reacción de Retro Diels-Alder.

El fenómeno de entrecruzamiento tiene lugar porque cierta proporción de los monómeros que forman el polímero son capaces de dar la reacción de Diels-Alder con otros monómeros adyacentes, lo que permite que se le agreguen las ramas de otras moléculas.

Para observar bien este fenómeno necesitamos un indicador clave, como puede ser el aumento de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) que confirma la presencia de un mayor entrecruzamiento.

Esta temperatura tan importante en nuestro proceso la definiremos así:

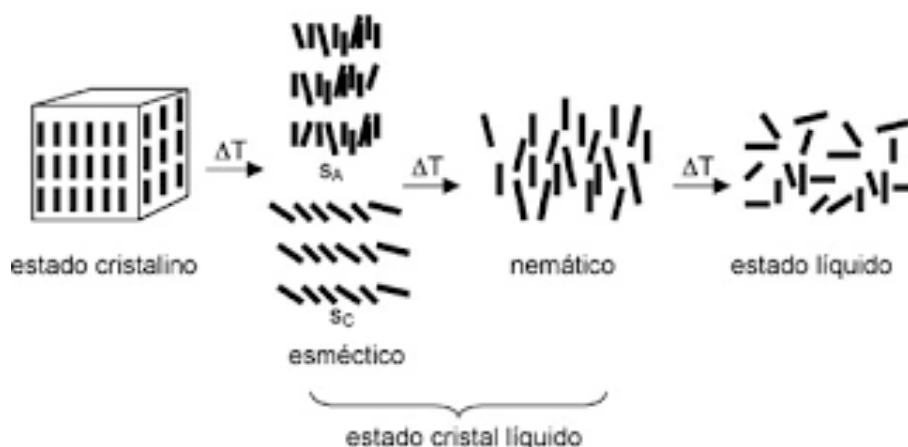
**La Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ )** es la temperatura a la que se da una pseudotransición termodinámica en materiales vítreos, por lo que se encuentra en vidrios, polímeros y otros materiales inorgánicos amorfos. Esto quiere decir que, termodinámicamente hablando, no es propiamente una transición. A esa temperatura

el polímero disminuye su densidad, dureza y rigidez, además su porcentaje de elongación disminuye de forma drástica.

### 1.2.2 Cristales Líquidos

Los cristales líquidos son estructuras que poseen orden orientacional debido a que los ejes longitudinales de las moléculas se sitúan alineados en promedio a una dirección que se simboliza con un vector direccional. Aparte del orden en lo referente a la orientación, en la clasificación de estructuras cristal líquido debemos tener en consideración dos niveles más de orden microscópico: la orientación de red y el orden posicional. Tendremos orientación de red si cada conjunto de vectores de la red apunta en la misma dirección en todos los puntos del cristal. Por último, el orden posicional se define como la probabilidad de encontrar el centro de masas de una molécula en una posición determinada respecto a un origen. El orden puede ser de corto, medio o largo alcance para cada uno de los niveles. Esta gradación de la periodicidad permite hacer una clasificación de los distintos tipos de cristales líquidos.

En la Figura 3 se presentan los estados desde el orden tridimensional con posición fijada en las tres direcciones del espacio (estado cristalino), hasta el desorden en cualquiera de los planos (estado líquido). Las fases intermedias, tanto esmécticas (orientación en red), como nemáticas (orientación respecto a un vector director) son las que conforman la fase cristal líquido que tanto nos interesan, ya que es una fase ordenada pero muy flexible debido a que no presenta una estructura tan rígida como la fase del estado cristalino.

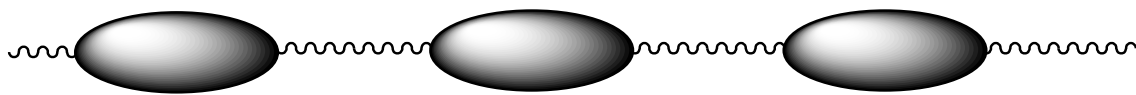


**Figura 3:** Estados estructurales de la materia, desde estado cristalino a líquido pasando por la fase cristal líquido.

### 1.2.3 Polímeros Cristal Líquido de Cadena Principal

El estudio de polímeros cristales líquidos de cadena principal se inicia cuando Flory en 1956 predice de forma teórica el comportamiento liotrópico (fases cristal líquido obtenidas en disolución) de polímeros rígidos.

Se continuó la síntesis de una gran variedad de poliésteres totalmente aromáticos. Todos estos poliésteres se caracterizaban por tener temperaturas de transición muy elevadas, cercanas a la temperatura de descomposición, lo que provoca que estos polímeros sean muy difíciles de tratar desde el punto de vista práctico. El problema residía en la enorme regularidad que presentaban estos polímeros aromáticos unidos mediante enlaces en las posiciones *para*. Por tanto, para disminuir las elevadas temperaturas de transición, se debía evitar esa enorme regularidad. Se iniciaron tres vías preferentes de síntesis: una primera, que optaba por evitar el empaquetamiento de las cadenas introduciendo monómeros que tuvieran sustituyentes laterales voluminosos; como podía ser un grupo bencilo. Una segunda vía era la introducción de monómeros que evitaran la linealidad de la cadena, como por ejemplo el uso de monómeros que tuvieran sus grupos funcionales polimerizables en posiciones *meta*. Una tercera vía era la introducción de espaciadores flexibles (Figura 4), que es el procedimiento explorado en los sistemas sintetizados en esta memoria.



**Figura 4:** Polímeros cristal líquido de cadena principal. Mesógenos rígidos unidos por espaciadores flexibles.

#### 1.2.4 Efecto Memoria de Forma

Para entender este efecto primero debe tenerse en cuenta que el primer mecanismo inelástico de estos polímeros es la movilidad de las cadenas y el rearrreglo conformacional de los grupos. Después ha de distinguirse el efecto en polímeros semicristalinos y amorfos. En ambos casos han de crearse puntos de anclaje que actúen como "disparador" del efecto. En el caso de polímeros amorfos, éstos serán los nudos o "enredos" de las cadenas y en los semi-cristalinos serán los cristales mismos quienes formen estos puntos de anclaje.

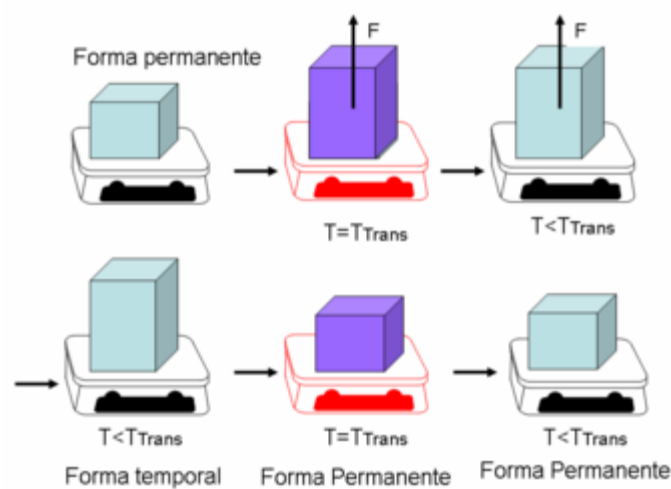
En el estado vítreo los movimientos de rotación de las moléculas están congelados e impedidos. Al incrementar la temperatura y alcanzar el estado elástico estos movimientos se descongelan y ocurren rotaciones y relajaciones, las moléculas toman la forma que entrópicamente les es más favorable, la de menor energía. A estos movimientos se les llama procesos de relajación y la formación de "cuerdas aleatorias" para eliminar estreses es llamada pérdida de memoria.

Un polímero presentará el efecto de memoria si es susceptible de ser estabilizado en un estado de deformación dado, evitando que las moléculas se deslicen y recuperen su forma de mayor entropía (menor energía).

Para que un polímero presente el efecto térmico de memoria, debe tener puntos de anclaje para la forma temporal y permanente. Éstos pueden ser físicos (enredos de las cadenas, cristales) o químicos (entrecruzamiento químico, curado, vulcanización).

### Fases presentes en el sistema

Para obtener el efecto de memoria es necesario lograr una separación de fases. Una de estas fases trabaja como el disparador para la forma temporal utilizando una temperatura de transición que puede ser la temperatura de fusión,  $T_f$ , o la de transición vítrea,  $T_g$ , y en este efecto se llama  $T_{Trans}$ . Una segunda fase posee la temperatura de transición más alta y por encima de esta temperatura el polímero funde y se procesa por métodos convencionales.



**Figura 5:** Pasos de la programación del sistema: 1. calentar hasta  $T = T_{Trans}$ , 2. deformar, 3. enfriar, 4. calentar hasta  $T = T_{Trans}$ , 5. enfriar.

Se deben decidir los puntos de anclaje, los pasos a seguir son los siguientes:

1. Se prepara por métodos convencionales una forma permanente libre de estrés con dimensiones conocidas.
2. Se programa el sistema, es decir se calienta hasta  $T_{Trans}$  y a esa temperatura es modificada la forma aplicando presión o estrés. Luego es enfriado el material y finalmente la presión o el estrés es eliminado.
3. Tras calentar nuevamente la muestra hasta  $T_{Trans}$ , los estreses son liberados y la forma permanente se recupera.

Algunos polímeros presentan fatiga antes que otros, por lo que cada sistema puede evaluarse con un simple experimento que consiste en programar el sistema 10 o 20 veces seguidas y medir la recuperación en % de recuperación y tiempo.

### 1.2.5 Aplicaciones

La mayoría de las aplicaciones de los polímeros que presentan este efecto de memoria de forma son por ahora meros proyectos y se han propuesto múltiples posibilidades, sin embargo por ahora son pocas las utilizadas, siendo las más importantes los aparatos médicos y elementos automotrices. El mayor éxito lo presenta el polietileno termoencogible, el cual es además una excepción en el paso de la programación, ya que se procesa de manera diferente. Entre otras aplicaciones posibles destacan:

Artículos para ortodoncia, como cables y espumas para intervenciones endovasculares.

Microelementos para sutura inteligente.

Agujas intravenosas que se ablandan en el cuerpo y aparatos para laparoscopia

Sistemas de liberación controlada de fármacos.

Implantes degradables en el cuerpo para cirugías de invasión mínima.

Catéteres intravenosos.

Sellos para tuberías y uniones ajustables, tuberías encogibles o ajustables.

Tableros re-imprimibles para lenguaje Braille, publicidad reimprimible.

Láminas anticorrosivas ajustables.

Protecciones para vehículos automotrices, defensas.

Textiles inteligentes

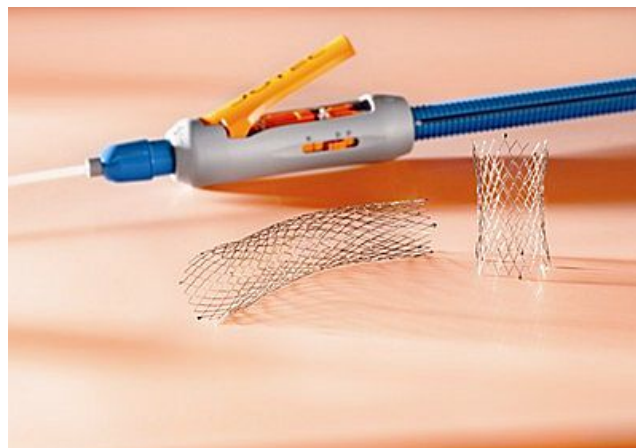




**Figura 6.** Protección para vehículo automotriz.



**Figura 7.** Textil inteligente con iluminación propia.



**Figura 8.** Tubería Encogible o Ajustable.

## **CAPÍTULO II: PARTE EXPERIMENTAL Y METODOLOGÍA DE TRABAJO**

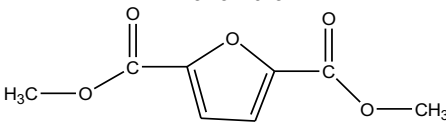
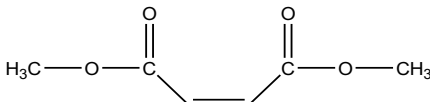
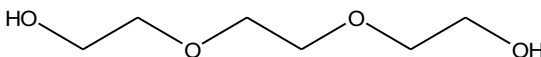
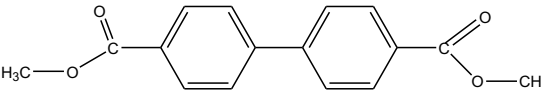
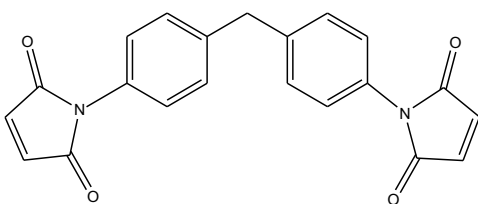
### **Objetivos y plan a desarrollar**

A continuación se detalla, en orden cronológico, la metodología a realizar para el trabajo de investigación propuesto:

- 1) Síntesis de copolímeros polibibenzoatos cristal líquido de cadena principal mediante trans-esterificación en fundido del diéster, utilizando tetraisopropóxido de titanio (IV) como catalizador y posterior policondensación.
- 2) Caracterización estructural por Resonancia Magnética Nuclear (RMN).
- 3) Caracterización térmica de los polímeros mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- 4) Preparación de redes entrecruzadas por reacción de Diels-Alder con diferentes mezclas de los polímeros y copolímeros sintetizados.
- 5) Caracterización de los sistemas entrecruzados por reacción de Diels-Alder a través de DSC. El análisis de la variación de la Tg como síntoma de entrecruzamiento entre copolímeros y la formación de la fase cristal líquido serán los puntos clave para evaluar si la reacción de Diels-Alder se ha producido. Igualmente se tratará de observar la reacción inversa, reacción de retro Diels-Alder.

En la tabla 1 se enumeran los compuestos comerciales que se han utilizado:

**Tabla 1.** Compuestos utilizados para las síntesis, propiedades y estructura química.

COMPUESTO	PROPIEDADES	ESTRUCTURA QUÍMICA
2,5-Furanodicarboxilato de metilo (Fur)	PM=184,15 g/mol	<p>Monómero</p> 
Maleato de metilo (Mal)	PM=144,13 g/mol	<p>Monómero</p> 
Trietilenglicol (TEG)	PM: 150,17g/mol) $\rho = 1,12\text{g/ml}$	
Bibenzoato de metilo (BB)	PM =270,2g/mol	<p>Monómero</p> 
1,1'-Metilen-4,1-fenilen bismaleimida (BMI)	PM=358,35 g/mol)	
Isopropóxido de titanio (IV)	Catalizador	-

Para evaluar la posibilidad de tener polímeros cristal líquido con unidades monoméricas susceptibles de dar reacción Diels-Alder, inicialmente se llevó a cabo la síntesis de copolímeros al azar al 10%, buscando que a ese porcentaje no se inhiba la formación de

fase cristal líquido. Al comprobarse que esto no sucedía y que a ese porcentaje el sistema es amorfo a las velocidades estándar del calorímetro, se procedió a sintetizar copolímeros de bloque, partiendo de los homopolímeros de Furano y Maleato ya sintetizados, más bibenzoato de metilo y trietilenglicol.

En el proceso de síntesis se mantiene una correcta relación estequiométrica para la mezcla de ésteres, y en cambio el diol (trietilenglicol) se añade en exceso. Ese exceso se elimina mediante destilación en la última etapa de reacción.

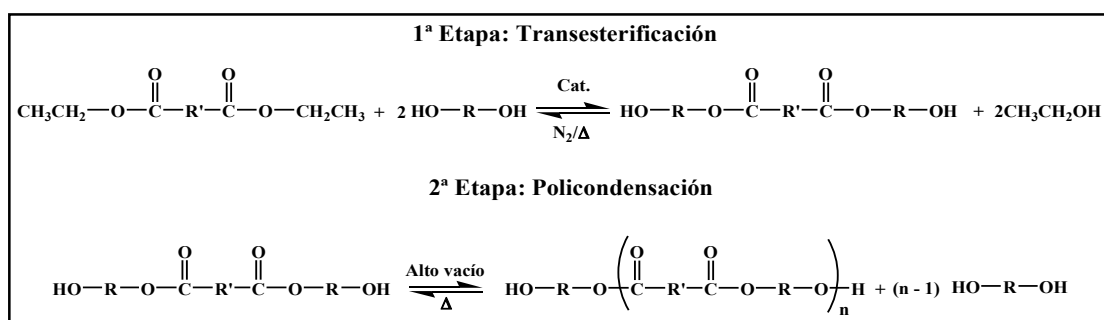
## 2.1 Proceso de síntesis

El proceso de síntesis se divide en dos etapas claramente definidas (Figura 9):

**1ª Etapa de transesterificación:** consiste en la formación de un pre-polímero a partir de un diéster con una cantidad en exceso de un diol. El alcohol liberado en la reacción se elimina simultáneamente para desplazar el equilibrio hacia la formación del éster y aumentar la velocidad de la reacción.

**2ª Etapa de policondensación:** consiste en una reacción entre las moléculas de pre-polímero, desprendiéndose una molécula de diol por cada paso de crecimiento de cadena. El exceso de diol se elimina por destilación a vacío. La temperatura en este paso se eleva hasta los 220-240 °C, dependiendo de la temperatura a la que el fundido de reacción sea homogéneo. Generalmente 15-25 °C por encima de la temperatura de fusión suele ser un buen compromiso entre una velocidad de reacción adecuada y la ausencia de reacciones secundarias.

La policondensación tiene lugar entre dos grupos funcionales distintos, dando lugar a varias posibilidades de reacción. La primera, que un monómero contenga los dos grupos funcionales distintos, siendo la segunda la que implica dos monómeros difuncionalizados distintos con el mismo grupo funcional en cada monómero.



**Figura 9.** Esquema de reacciones de transesterificación y policondensación

Para favorecer la reacción de síntesis usamos alcóxidos de titanio, que son catalizadores particularmente efectivos en las trans-esterificaciones. Estos compuestos permiten que la reacción se produzca a temperaturas más bajas, reduciendo la extensión de las reacciones secundarias. Son estables a las temperaturas usuales de las esterificaciones, pero son muy sensibles a la presencia de agua.

#### **Procedimiento experimental:**

Se pesan las cantidades necesarias para la reacción respetando la relación molar entre los diésteres y el diol (TEG) que siempre estará en exceso de 1 a 2,5. Posteriormente se eliminará por destilación en la reacción de policondensación. Las reacciones de síntesis se llevan a cabo en atmósfera de N<sub>2</sub> evitando en todo momento la presencia de O<sub>2</sub>.

Para la formación de los homopolímeros en un matraz de dos bocas se adiciona el monómero correspondiente y el diol en exceso. Se aumenta la temperatura hasta aproximadamente 200 °C para que se funda el monómero y así se pueda mezclar todo correctamente. Se adicionan unas gotas del catalizador, isopropóxido de titanio (IV), sobre la mezcla fundida para acelerar la reacción y se observa la formación de humo y burbujas al formarse el alcohol. Se mantiene la mezcla agitando bajo atmósfera inerte hasta el cese del burbujeo en el matraz. En el caso del Maleato y el Furano la reacción se lleva a cabo a temperaturas inferiores a 200 °C, ya que se degradan por la acción del calor.

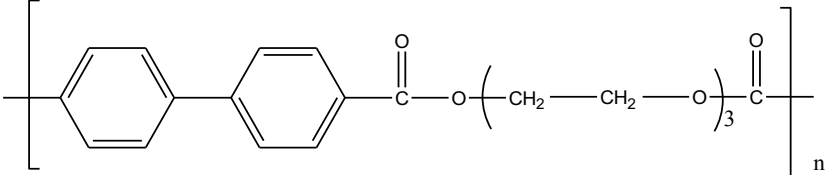
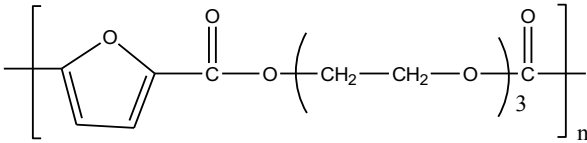
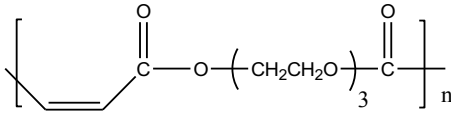
En la siguiente etapa de policondensación se elimina el exceso de TEG mediante una evaporación en línea de vacío, evitando en todo momento la presencia de oxígeno en la mezcla. Esta etapa permite el aumento del peso molecular del prepolímero al desprenderse una molécula de diol por cada paso de crecimiento de cadena, que se confirma por la observación de una mayor viscosidad de la muestra. La temperatura en esta etapa se eleva hasta unos 220-240 °C durante 2 horas.

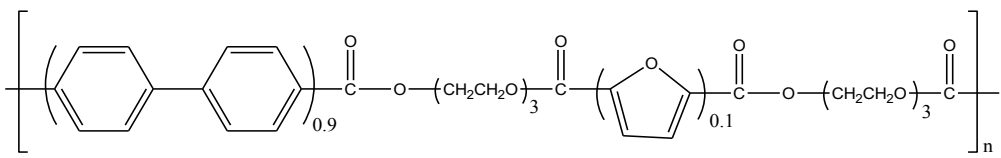
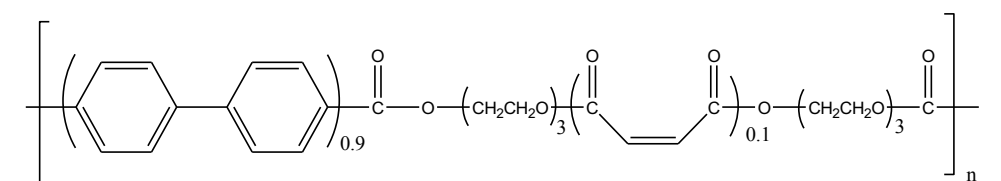
El polímero resultante se deja enfriar a vacío hasta temperatura ambiente, para posteriormente disolverlo en cloroformo y precipitarlo en metanol. De esta forma se eliminan los restos de catalizador y la fracción de polímero de muy bajo peso molecular. El precipitado se recoge por hilado y se seca a 40 °C durante aproximadamente 12 h.

La obtención de los copolímeros se lleva a cabo mediante un proceso de síntesis análogo. En esos casos en la reacción de transesterificación partimos del homopolímero de Furano o Maleato en proporción 10% en peso respecto del homopolímero de Bibenzoato.

Una vez realizado todo el proceso de síntesis llegamos a la formación de los copolímeros tanto en bloque como al azar.

**Tabla 2.** Estructura química de los Copolímeros y Homopolímeros sintetizados:

POLÍMERO	ESTRUCTURA QUÍMICA
Homopolímero Bibenzoato (P-BiBenzoato)	
Homopolímero Furano (P-Furano)	
Homopolímero Maleato (P-Maleato)	

<p>Copolímero Bibenzoato + P- Furano(10%) en bloque (CB-BB-Fur)</p>	
<p>Copolímero Bibenzoato + P- Maleato(10%) en bloque (CB-BB-Mal) y al azar (CA-BB-Mal)</p>	

## 2.2- Técnicas de Caracterización

### Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Las medidas de  $^1\text{H}$ -RMN se realizaron en un espectrómetro Bruker DPX 300 MHz a temperatura ambiente utilizando cloroformo deuterado como disolvente y tetrametilsilano (TMS) como estándar interno.

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear es una técnica empleada principalmente en la elucidación de estructuras moleculares, aunque también se puede emplear con fines cuantitativos y en estudios cinéticos y termodinámicos.

Algunos núcleos atómicos sometidos a un campo magnético externo absorben radiación electromagnética en la región de las frecuencias de radio o radiofrecuencias. Como la frecuencia exacta de esta absorción depende del entorno de estos núcleos, se puede emplear para determinar la estructura de la molécula en donde se encuentran éstos.

## **Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**

La Calorimetría de barrido diferencial (en inglés, Diferencial Scanning Calorimetry o DSC) es una técnica termoanalítica en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura. La muestra y la referencia son mantenidas aproximadamente a la misma temperatura a través de un experimento.

Generalmente, el programa de temperatura para un análisis DSC es diseñado de tal modo que la temperatura del portador de muestra aumenta linealmente como función del tiempo. La muestra de referencia debería tener una capacidad calorífica bien definida en el intervalo de temperaturas en que vaya a tener lugar el barrido. El principio básico subyacente a esta técnica es que, cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más (o menos) calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. El que fluya más o menos calor a la muestra depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico.

El equipo que se utiliza en este proyecto es el modelo de DSC Q200 de TA instruments. Se utiliza como gas de purga un flujo de nitrógeno de 50 ml/min. En este proyecto se llevan a cabo rampas de enfriamiento o calentamiento a una velocidad de 10 °C/min.

### **2.3 Mezclas de Polímeros realizadas para entrecruzamientos por Diels-Alder**

Una vez tenemos sintetizados todos los compuestos, se llevan a cabo diferentes mezclas para estudiar por DSC el entrecruzamiento por Diels-Alder.

Las mezclas se preparan por disolución en cloroformo de ambos componentes. El film se obtiene por evaporación del disolvente.

Las composiciones de las cuatro mezclas propuestas se resumen en la Tabla 3.



**Tabla 3:** Mezclas realizadas para el estudio de la reacción de Diels-Alder.

MEZCLA	COMPUESTO	PESO (mg)
COPOLÍMERO DE FURANO + BMI	CB-BB-Fur	101,7
	BMI	5,31
COPOLÍMERO DE FURANO + P-MALEATO	CB-BB-Fur	102,02
	P-Mal	6,90
COPOLÍMERO DE FURANO + COPOLÍMERO DE MALEATO	CB-BB-Fur	99,57
	CB-BB-Mal	99,80
COPOLÍMERO DE MALEATO + P-FURANO	CB-BB-Mal	100,57
	P-Fur	15,01

Nuestro objetivo al hacer las mezclas es ver si se produce el entrecruzamiento con enlaces covalentes por medio de la reacción de Diels-Alder y por tanto un aumento en su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ).

## **CAPÍTULO III: DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

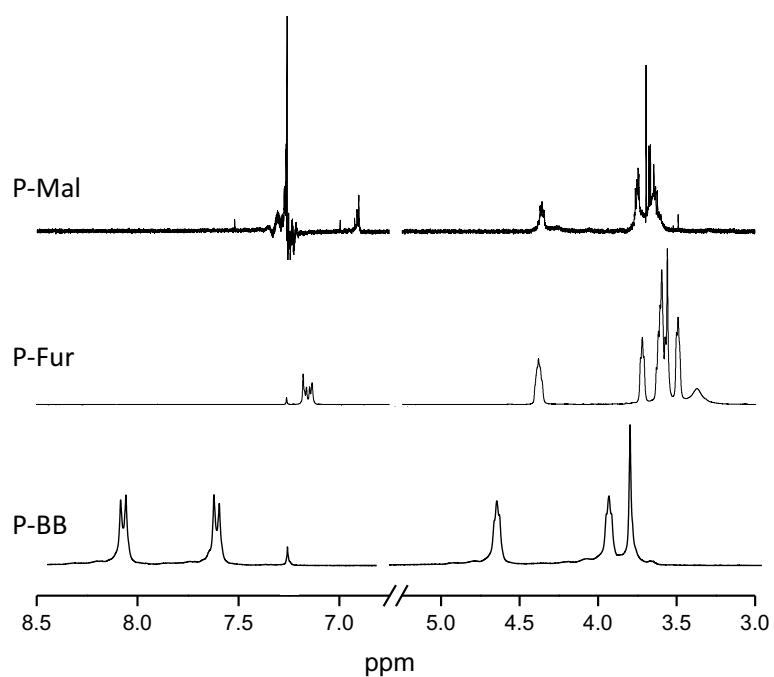
### **3.1- Caracterización de los Polímeros Sintetizados**

En este capítulo se presenta la caracterización de los polímeros sintetizados mediante transesterificación y posterior policondensación y se comentarán los resultados obtenidos.

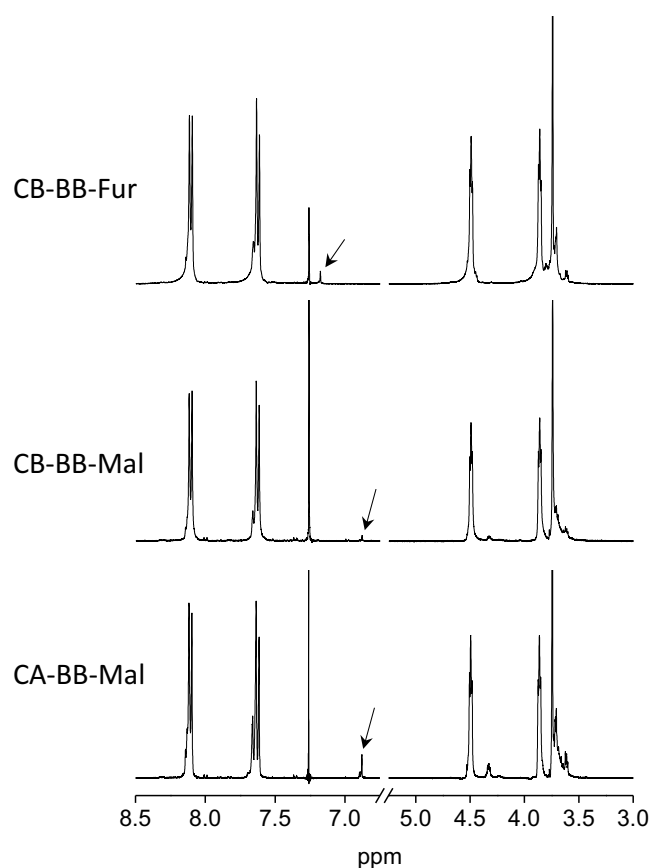
#### **3.1.1. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)**

En las Figuras 10 y 11 se muestran los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de los homopolímeros y copolímeros sintetizados, respectivamente. El porcentaje de Maleato y Furano respecto del total del polímero en los copolímeros al azar y en bloque se estima a partir de la relación de integración de la señal de  $^1\text{H}$ -RMN de los 8 protones aromáticos del Bibenzoato localizados entre 7,5 y 8,5 ppm y de los 2 protones del doble enlace del Maleato (6,9 ppm) y del Furano (7,2 ppm).

El análisis de los espectros evidencia que el copolímero al azar, CA-BB-PMal, con un porcentaje de Maleato del 8,6%, presenta los mejores resultados, ya que se obtiene un valor cercano al 10% teórico. En cambio, el copolímero en bloque CB-BB-Fur muestra una proporción de Furano del 4,8% y el copolímero CB-BB-Mal un valor de 2,6% de Maleato, por lo que ambos se alejan de los porcentajes teóricos. Esto puede deberse a que los homopolímeros de Furano y Maleato utilizados como bloque no estuvieran bien purificados y contuvieran un porcentaje importante de trietilenglicol.



**Figura 10.** Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de los homopolímeros de Maleato (P-Mal), Furano (P-Fur) y Bibenzoato (P-BB) utilizados para la síntesis de los copolímeros.



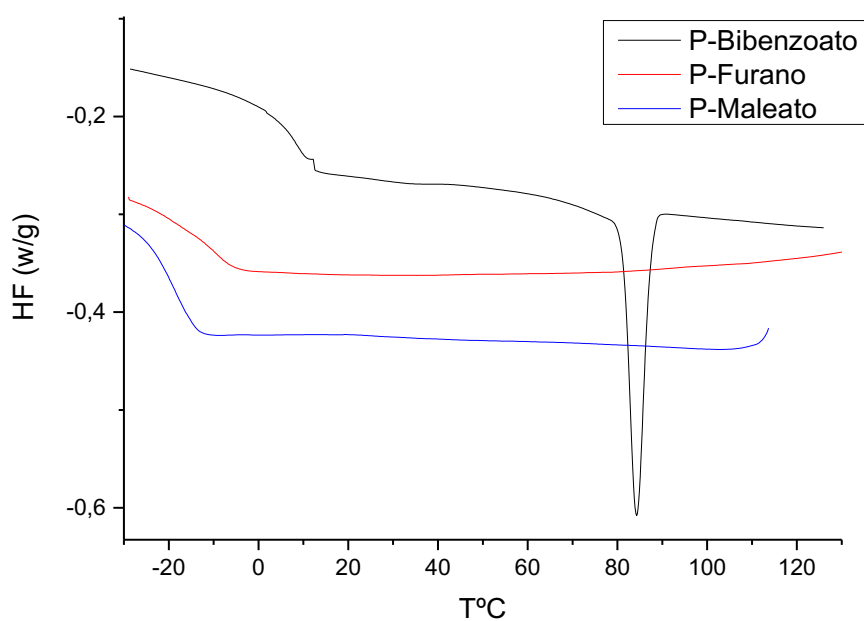
**Figura 11.** Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de los copolímeros sintetizados. Las flechas insertadas en los espectros indican el pico correspondiente a las señales del doble enlace de los homopolímeros de Furano y Maleato en el copolímero.

### 3.1.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

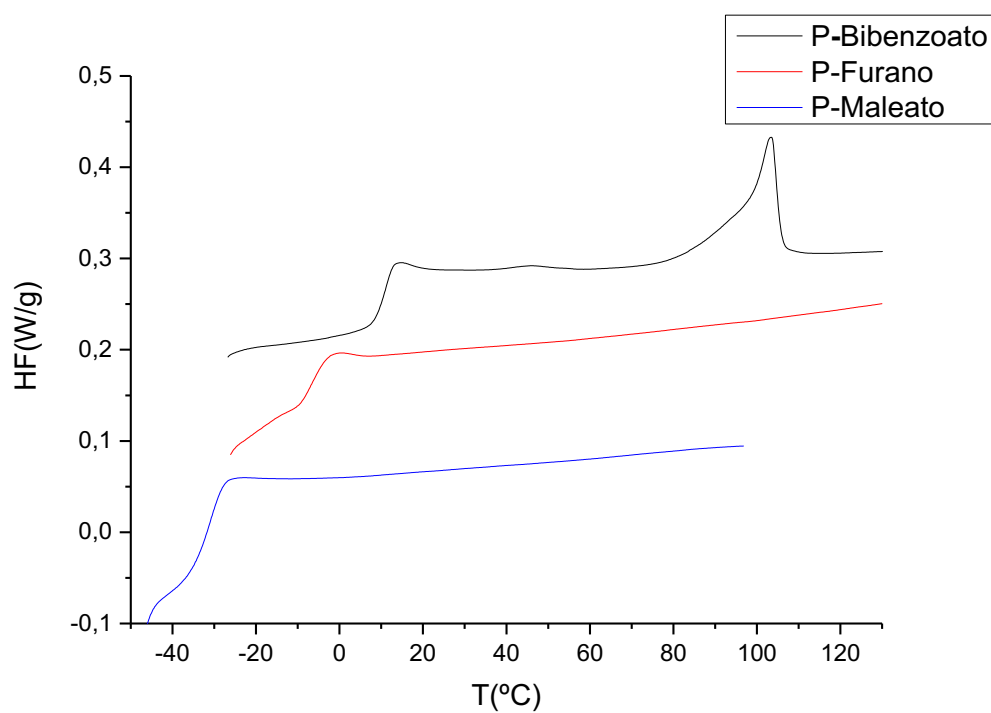
La calorimetría diferencial de barrido nos permitirá estudiar las propiedades térmicas de los polímeros sintetizados, principalmente su transición vítrea y la posibilidad de dar fases ordenadas, ya sean cristalinas o fases cristal líquido.

#### **Transiciones de Fase de los Homopolímeros Sintetizados**

Las Figuras 12 y 13 correspondientes al enfriamiento y calentamiento a 10 °C/min de los tres homopolímeros sintetizados, muestra una mayor temperatura de transición vítrea para el P-Bibenzoato comparada con los homopolímeros de Furano y Maleato. Este resultado se debe principalmente a la mayor rigidez que aporta el bifenilo en comparación al grupo Furano o Maleato, así como no se descarta que sea debido a un mayor peso molecular. También es de esperar que el homopolímero de Maleato presente una Tg inferior al anillo de Furano debido a la mayor rigidez estructural que presenta este grupo. En cuanto a la formación de fase ordenada sólo el bibenzoato exhibe una exoterma de cristalización en el enfriamiento y una endoterma de fusión en el calentamiento, la baja entalpía que lleva asociada este proceso y estudios previos ya reportados sobre este homopolímero indican que se trata de una fase esméctica.<sup>7</sup>



**Figura 12.** Transición de fase para enfriamiento a 10 °C/min de homopolímeros de Bibenzoato, Furano y Maleato



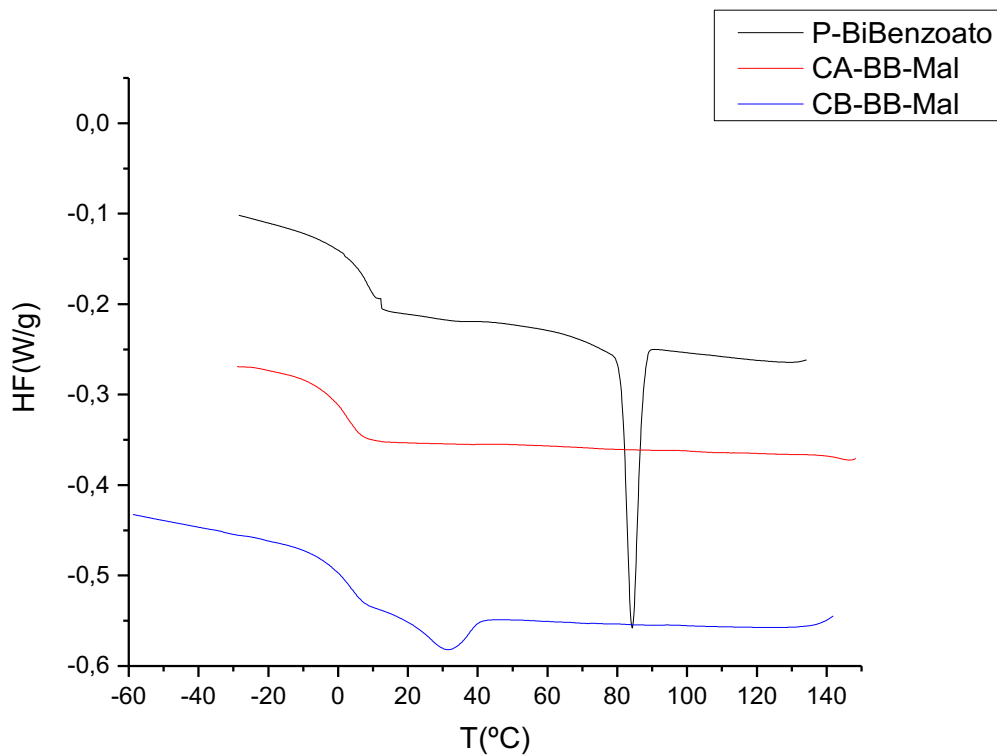
**Figura 13.** Transición de fase para calentamiento a 10 °C/min de homopolímeros de Bibenzoato, Furano y Maleato

**Tabla 5.** *Parámetros termodinámicos de los homopolímeros sintetizados*

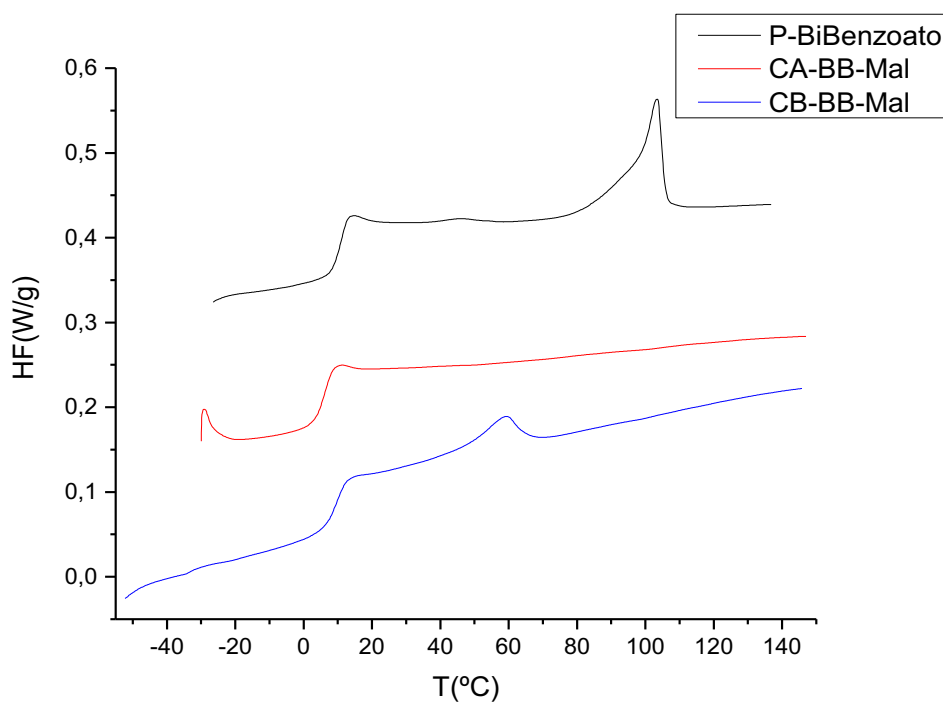
POLÍMERO	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	ENTALPÍA FUSIÓN (J/g)	ENTALPÍA CRISTALIZACIÓN (J/g)
P-Bibenzoato	11,22	84,25	103,45	7,03	8,31
P-Furano	-7,01	-	-	-	-
P-Maleato	-30,84	-	-	-	-

### **Transiciones de fase de Copolímero de Maleato al azar y en bloque con Bibenzoato**

Las Figuras 14 y 15 corresponden al enfriamiento y calentamiento, respectivamente, de los copolímeros de Maleato tanto al azar como en bloque con Bibenzoato. Ambos copolímeros presentan T<sub>g</sub> inferiores al P-Bibenzoato pero ya próximas debido al alto porcentaje de este monómero en su estructura. El copolímero al azar presenta un valor un poco inferior que puede ser debido a que al estar distribuido al azar aporte una mayor movilidad global a la molécula, así como por tener mayor concentración de monómero Maleato, como revelan los resultados de RMN. Por otro lado, sólo el copolímero de bloque es capaz de presentar fase ordenada, mesofase esméctica, a menores temperaturas tanto de cristalización y fusión, y con menores entalpías de cristalización y fusión. Teniendo en cuenta que nuestro interés es formar redes cristal líquido, sólo el copolímero de bloque será interesante para este propósito.



**Figura 14.** Transición de fase para enfriamiento de Copolímero de Maleato el azar y en bloque + Bibenzoato puro



**Figura 15.** Transición de fase para calentamiento de Copolímero de Maleato el azar y en bloque + Bibenzoato puro

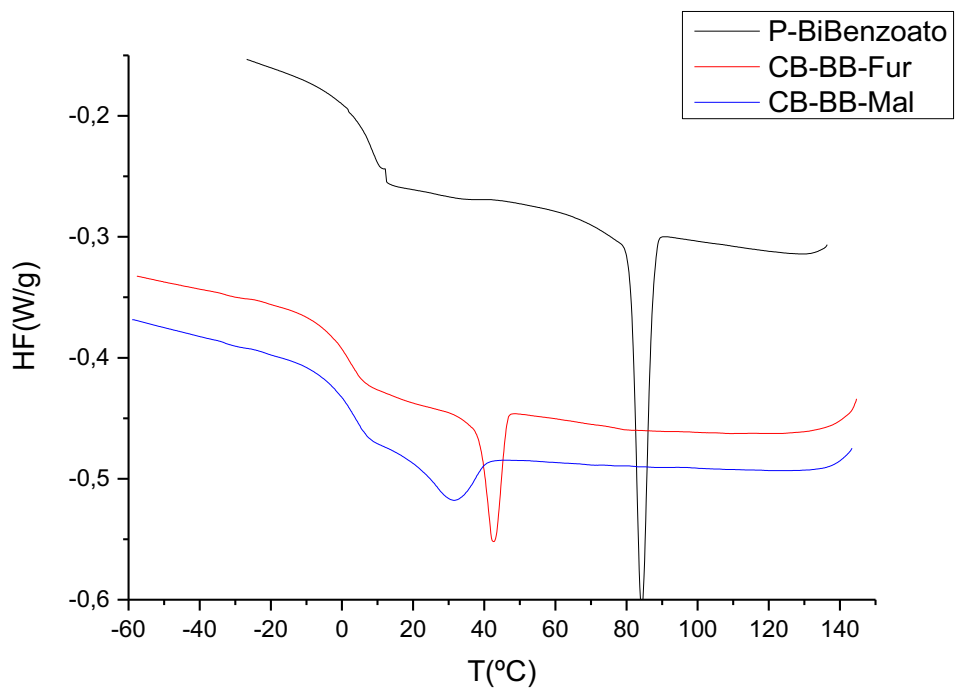
**Tabla 6.** *Parámetros termodinámicos de los copolímeros Maleato-Bibenzoato comparado con el homopolímero de Bibenzoato.*

POLÍMERO	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	ENTALPÍA FUSIÓN (J/g)	ENTALPÍA CRISTALIZACIÓN (J/g)
P-Bibenzoato	11,22	84,25	103,45	7,0	8,3
CA-BB-Mal	6,26	-	-	-	-
CB-BB-Mal	9,90	31,19	58,90	2,6	3,6

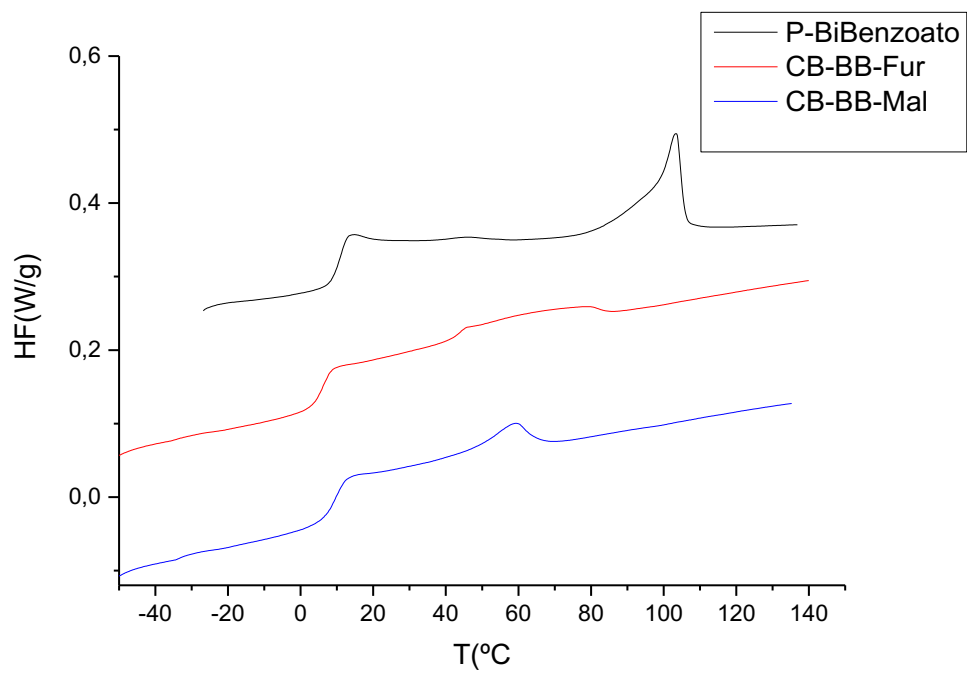
### Transiciones de fase de Copolímeros de Furano y Maleato en Bloque con Bibenzoato

Las Figuras 16 y 17 muestran el enfriamiento y calentamiento para los copolímeros de bloque de Maleato y Furano comparados con el homopolímero de Bibenzoato. Teniendo en cuenta lo observado en el copolímero al azar del Maleato que no forma fase ordenada en un enfriamiento a 10 °C/min para el copolímero de Furano se optó sólo por la síntesis del copolímero en bloque. Ambos copolímeros de bloque presentan una T<sub>g</sub> menor que el homopolímero de Bibenzoato, es algo esperable debido a que tienen monómeros que reducen la rigidez de la cadena polimérica. El que en el caso del copolímero con Furano sea menor, aunque como se comentó previamente de más rigidez que el Maleato, se justifica con los resultados de RMN, en los que se observa una mayor concentración de Furano. En cuanto a la observación de fase esméctica ambos copolímeros presentan esta mesofase, en el caso del Furano, aunque se encuentre en mayor concentración que el Maleato, permite dar una fase esméctica con una entalpía y temperaturas de fusión y cristalización más próximas al p-Bibenzoato. Esto se debe a que el Furano es estructuralmente más similar al Bibenzoato que el Maleato al tratarse de un anillo, esto provoca que la disminución en la formación de fase esméctica del Bibenzoato se vea reducida, pero en menor medida con el grupo Maleato. Lo destacable para nuestro interés es que ambos copolímeros forman fase esméctica con grupos en la cadena principal susceptibles de entrecruzar por reacción de Diels-Alder.





**Figura 16.** Transición de fase para enfriamiento a 10 °C/min de Copolímeros de Furano y Maleato + Bibenzoato puro



**Figura 17.** Transición de fase para calentamiento a 10 °C/min de Copolímeros de Furano y Maleato + Bibenzoato puro

**Tabla 7:** *Parámetros termodinámicos de los copolímeros de maleato y furano en bloque comparado con el homopolímero de bibenzoato.*

POLÍMERO	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	ENTALPÍA FUSIÓN (J/g)	ENTALPÍA CRISTALIZACIÓN (J/g)
P-Bibenzoato	11,22	84,25	103,45	7,03	8,31
CB-BB-Fur	6,03	42,58	62,95	3,65	3,103
CB-BB-Mal	9,90	31,19	58,90	2,597	3,65

### 3. 2- Análisis de las mezclas propuestas

En los capítulos anteriores se ha presentado la síntesis y caracterización de polímeros y copolímeros que contienen en su estructura mesógenos, grupos rígidos con características estructurales para dar fases cristal líquido, en nuestro caso bifenilo y/o grupos que pueden reaccionar por reacción de Diels-Alder. Por tanto en este apartado se presentarán diferentes combinaciones entre estos polímeros o combinados con bismaleimida (BMI), para estudiar si se produce la reacción de Diels-Alder y en ese caso si el entrecruzamiento generado permite al sistema dar lugar a fase cristal líquido.

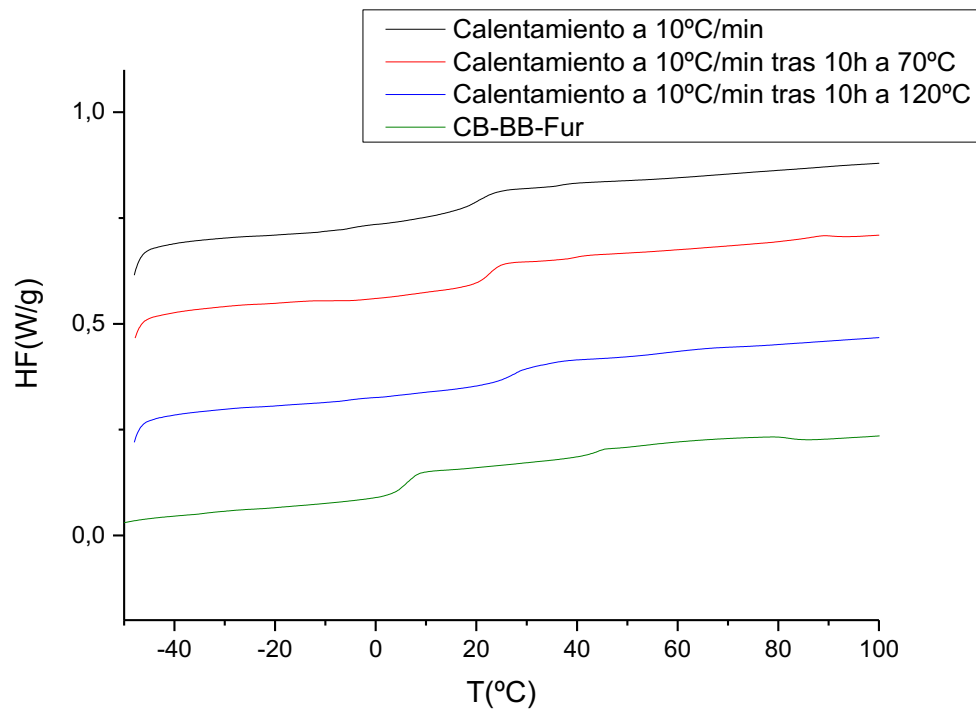
En todos los casos se sigue el mismo procedimiento, se mezclan los polímeros en cloroformo y se deja evaporar el disolvente. La mezcla obtenida se funde en el calorímetro a 130 °C y se enfría a 10 °C/min. Posteriormente se calienta de nuevo a 10 °C/min hasta 130 °C. A continuación se enfría a 70 °C y se deja durante 10 horas, temperatura a la cual se puede favorecer la reacción de Diels-Alder. Una vez analizado en el siguiente calentamiento el efecto de ese templado, se lleva a 120 °C y se mantiene durante otras 10 horas, en ese caso se busca observar si se observa la retro Diels-Alder.

En caso de producirse la reacción de Diels-Alder, y por tanto la reacción de entrecruzamiento, es de esperar un aumento en la temperatura de transición vítrea del

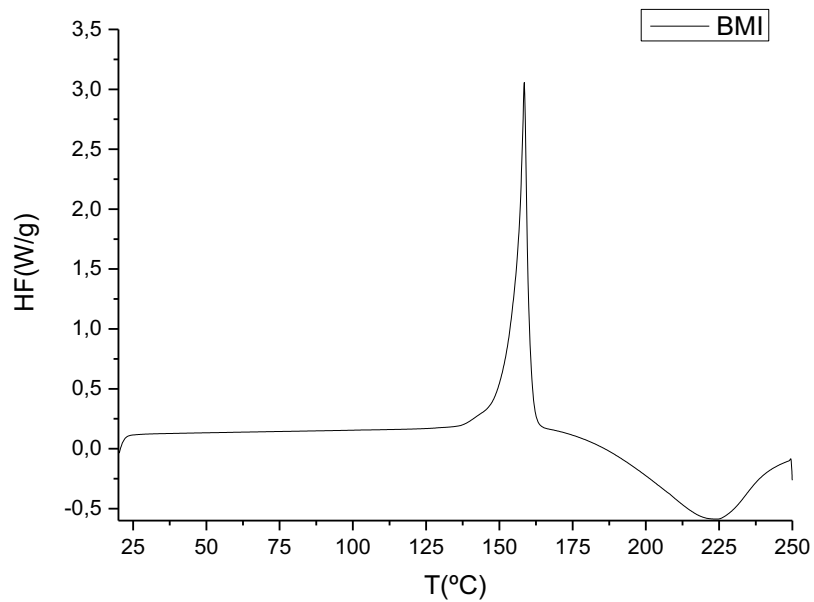
polímero. Este efecto y la continuidad en la formación de fase cristal líquido serán los objetivos a observar en estas mezclas.

### **Mezcla 1 : COPOLÍMERO DE FURANO + BMI**

Esta primera mezcla se lleva a cabo entre el copolímero en bloque de Furano y la molécula de bismaleimida en proporciones estequiométricas. La Figura 18 muestra los resultados obtenidos después de cada tratamiento térmico. En ningún caso se alcanzan temperaturas superiores a 150 °C para evitar el proceso exotérmico que da la BMI pura y que puede ser asociado a un proceso de homopolimerización (Figura 19). Ya en la primera fusión de la mezcla, una vez fundido y enfriado a 10 °C/min se observa una sola Tg y a una temperatura 15 °C superior a la del copolímero original. El hecho que la BMI haya aumentado la Tg, en vez de reducirla como se esperaría si actuara como plastificante al ser una molécula de bajo peso molecular,<sup>5</sup> se justifica que ya durante la disolución a temperatura ambiente ha entrecruzado. Igualmente ya se observa que no existe la fase cristal líquido que presenta el copolímero original. Posteriormente en ambos templados se detectan ligeros aumentos de Tg, posiblemente por aumento del grado de entrecruzamiento. Por tanto, después del entrecruzamiento a 120 °C no se observa retro Diels-Alder. En cuanto a la formación de fase cristal líquido, no se observa pico endotérmico claro, sólo en el caso de la fusión posterior al templado a 70 °C se aprecia un muy ligero pico endotérmico en torno a los 90 °C con una entalpía muy baja, al no apreciarse tras el templado a 120 °C se deduce que se forma de forma muy lenta durante la isoterma a 70 °C. Por tanto se trata principalmente de una red entrecruzada pero no podemos considerarla cristal líquido.



**Figura 18.** Comparativa de calentamientos de la mezcla de Copolímero de Furano en Bloque+ BMI y Copolímero de Furano en Bloque



**Figura 19.** Gráfica de Calentamiento de BMI

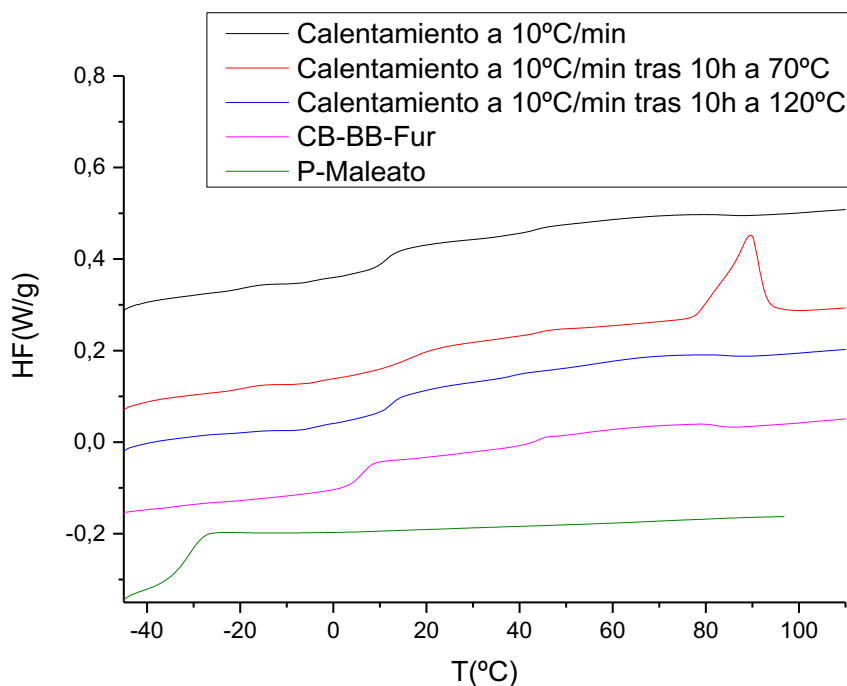
**Tabla 8:** *Parámetros termodinámicos tras diferentes tratamientos térmicos de la mezcla de copolímero de bloque de Furano y Bibenzoato con BMI*

POLÍMERO	Tg (°C)	Tc (°C)	Tf (°C)	ENTALPÍA FUSIÓN (J/g)
MEZCLA 10°C/min	21,2	-	-	-
MEZCLA 10°C/min tras 10h a 70°C	23,4	-	-	-
MEZCLA 10°C/min tras 10h a 120°C	28,1	-	-	-
CB-BB-Fur	6,03	42,58	62,95	3,65
BMI	-	-	160,1	-

## **Mezcla 2: COPOLÍMERO DE FURANO + HOMOPOLÍMERO DE MALEATO**

Esta segunda mezcla estará compuesta por el copolímero en bloque de Furano y el homopolímero de Maleato en proporciones estequiométricas de reacción. La Figura 20 muestra los calentamientos posteriores a cada tratamiento térmico. En el primer calentamiento posterior al mezclado se observa una única transición vítrea clara señal de homogeneidad de mezcla, aunque a -20 °C se observa un ligero pico endotérmico que pudiera deberse a la Tg del Maleato no homogéneamente mezclado con el copolímero. Por el contrario la Tg de la mezcla es ligeramente superior al copolímero inicial debido a que parte ya ha podido entrecruzar por Diels-Alder. De igual forma se observa que existe pico endotérmico de fusión de la fase esméctica, similar aunque ya con menos entalpía que el copolímero inicial. Después de los templados a 70 y 120 °C se sigue observando aumentos en al Tg que se deben al aumento del grado de entrecruzamiento. En cuanto a la formación de fase cristal líquido el templado a 70 °C permite, además de aumentar el entrecruzamiento, dar mayor fase esméctica como se observa en el gran aumento de entalpía del pico endotérmico. En este caso sí que

podemos hablar de formación de red con fases cristal líquido, aunque para formar una gran cantidad de esta fase sea por templados largos a alta temperatura.



**Figura 20.** Comparativa de calentamientos de la mezcla de Copolímero de Furano en Bloque+ P-Maleato con el Copolímero de Furano en Bloque y el P-Maleato

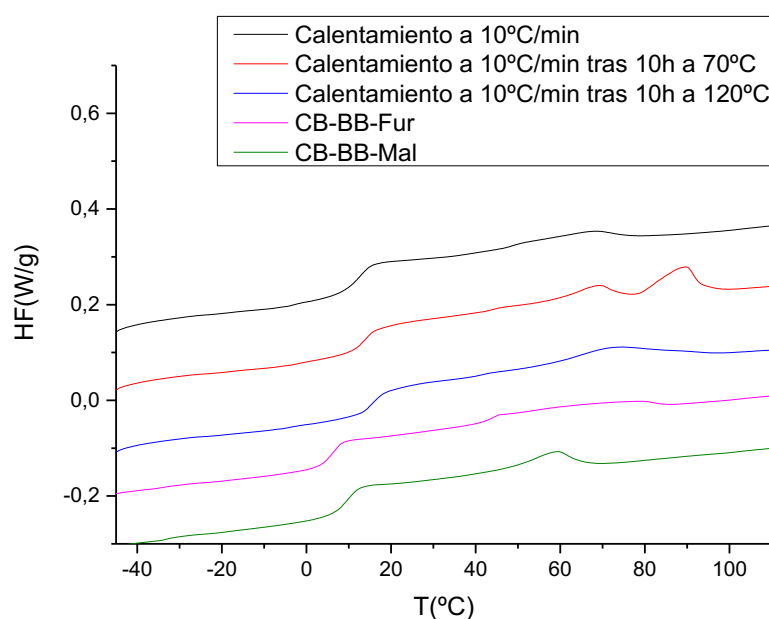
**Tabla 9:** Parámetros termodinámicos tras diferentes tratamientos térmicos de la mezcla de copolímero de bloque de Furano y Bibenzoato con BMI.

POLÍMERO	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	ENTALPÍA FUSIÓN (J/g)
MEZCLA 10°C/min	10,34	-	6,51	2,79
MEZCLA 10°C/min tras 10h a 70°C	15,67	-	90,15	8,88
MEZCLA 10°C/min tras 10h a 120°C	13,51	-	74,05	0,99
CB-BB-Fur	6,03	42,58	62,95	3,65
P-Maleato	-30,84	-	-	-

### **Mezcla 3: COPOLÍMERO DE FURANO + COPOLÍMERO DE MALEATO**

En este caso se mezclan ambos copolímeros de bloque (Furano y Maleato) en proporciones estequiométricas.

La Figura 21 muestra los calentamientos para las mezclas entre copolímeros de bloque. El calentamiento posterior al mezclado exhibe una única transición vítrea a una temperatura ya ligeramente superior a ambos copolímeros por separado, señal de que la reacción de entrecruzamiento se ha iniciado. Es interesante observar que se mantiene el pico endotérmico a unas temperaturas y entalpías no muy inferiores a los copolímeros. Al igual que en los casos anteriores ambos templados llevan asociados aumentos importantes en la  $T_g$ , pero en este caso es importante destacar que la formación de fase esméctica no se ve inhibida por este entrecruzamiento. Al igual que en el caso anterior, el templado a 70 °C lleva asociado la formación de mayor cantidad de fase esméctica que en este caso funde a unos 90 °C. Por tanto esta mezcla entrecruza por reacción de Diels-Alder y además permite conservar la fase esméctica con entalpías similares a los copolímeros de partida, por tanto se trata de un sistema muy adecuado en nuestra búsqueda de elastómeros cristal líquido.



**Figura 21-** *Parámetros termodinámicos tras diferentes tratamientos térmicos de la mezcla de los copolímeros de bloque de furano y maleato.*

**Tabla 10:** *Parámetros termodinámicos tras diferentes tratamientos térmicos de la mezcla de ambos copolímeros de bloque de maleato y furano.*

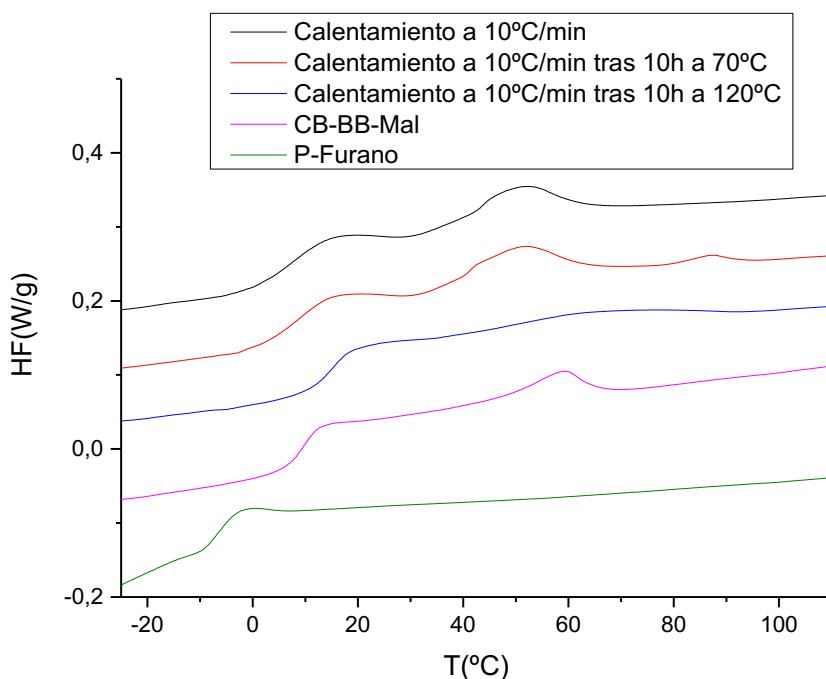
POLÍMERO	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	ENTALPÍA FUSIÓN (J/g)
MEZCLA 10°C/min	12,10	-	67,26	2,47
MEZCLA 10°C/min tras 10h a 70°C	15,75	-	90,05	4,36
MEZCLA 10°C/min tras 10h a 120°C	21,26	-	74,01	3,16
CB-BB-Fur	6,03	42,58	62,95	3,65
CB-BB-Mal	9,90	31,19	58,90	2,60

#### **Mezcla 4: COPOLÍMERO DE MALEATO + HOMOPOLÍMERO DE FURANO**

Por último se lleva a cabo la mezcla entre el maleato en bloque y el homopolímero de furano en cantidades estequiométricas. La Figura 22 muestra los calentamientos a 10 °C/min después de los diferentes tratamientos térmicos. El calentamiento después del mezclado sólo se muestra una transición vítrea, por lo que parece tratarse de una mezcla homogénea. En este caso el aumento de la T<sub>g</sub> no se ve favorecida hasta los templados a 70 y 120 °C. En todas las fusiones se sigue observando un pico endotérmico asociado a la fusión de la fase esméctica.<sup>6</sup> Incluso la entalpía asociada, Tabla 7, indica una mayor entalpía, debido a que posterior a la T<sub>g</sub> se da cristalización fría de esa fase, lo que complica el cálculo de área del pico al no observarse la línea base. Esta fase ve reducida su entalpía una vez aumentado el grado de entrecruzamiento en la fusión después del



templado a 120 °C. Por tanto se trataría también de un sistema entrecruzado que mantiene cierto carácter cristal líquido.



**Figura 22.** Comparativa de calentamientos de la mezcla de Copolímero de Maleato en Bloque y P-Furano con sus respectivos compuestos por separado.

**Tabla 11.** Parámetros termodinámicos tras diferentes tratamientos térmicos de la mezcla del copolímeros de bloque de Maleato y el homopolímero de Furano.

POLÍMERO	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	ENTALPÍA FUSIÓN (J/g)
MEZCLA 10°C/min	10,10	-	51.58	4.23
MEZCLA 10°C/min tras 10h a 70°C	13.51	-	52.90	3.47
MEZCLA 10°C/min tras 10h a 120°C	14,30	-	64.75	2.54
CB-BB-Mal	9,90	31,19	58,90	2,597
P-Furano	-7,01	-	-	-

## **CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES**

Se ha llevado a cabo la síntesis y caracterización de diversos polímeros y copolímeros en los que se combinan grupos mesógenos (bifenilo), para obtener polímeros cristal líquido de cadena principal, y/o con grupos que pueden dar lugar a reacción Diels-Alder.

Se han sintetizado tres homopolímeros y tres copolímeros cristales líquidos de cadena principal. De estos copolímeros se han sintetizado uno al azar con Bibenzoato y Maleato y dos en bloque que combinan el Bibenzoato con Furano o Maleato. La polimerización se llevó a cabo por transesterificación en fundido seguida de una policondensación, utilizando en todos los casos isopropóxido de titanio (IV) como catalizador, a vacío y en atmósfera inerte.

Para comprobar la posibilidad de introducir un monómero para entrecruzamiento por Diels-Alder sin perder la formación de fase cristal líquido, se sintetizó el copolímero al azar con un 10 % de Maleato. Al observarse que este copolímero era amorfo, se siguió la estrategia de sintetizar copolímeros en bloque partiendo de los homopolímeros de Furano y Maleato con Bibenzoato.

La caracterización de estos sistemas se lleva a cabo por Resonancia Magnética Nuclear para conocer su estructura química, y por Calorimetría Diferencial de Barrido para estudiar sus parámetros termodinámicos.

Se proponen diferentes composiciones de mezclas de homopolímeros y copolímeros sintetizados más un caso en el que se mezcló el copolímero de Furano con bismaleimida. En todos los casos se observa después de los tratamientos térmicos un aumento de  $T_g$  que se asocia al entrecruzamiento debido a la reacción de Diels-Alder. Generalmente ese aumento de grado de entrecruzamiento disminuye la formación de fase cristal líquido, por lo que no estaríamos obteniendo elastómeros cristales líquidos que era nuestro objetivo. Sin embargo, la mejor mezcla para este propósito es la formada entre

los copolímeros de bloque, que ambos tengan el bloque mayoritario de bifenilo favorece la homogeneidad de la mezcla y facilita la formación de mesofase una vez entrecruzado el sistema.

## **CAPÍTULO V: DESARROLLOS FUTUROS**

Una vez analizados los resultados obtenidos y con las conclusiones comentadas en el apartado anterior se plantean una serie retos para el futuro:

- Mejorar el control del contenido de monómero en los copolímeros de bloque, principalmente a través de procesos de purificación del bloque de partida más exhaustivos, por ejemplo por recristalización.
- Optimizar la concentración de monómero para tener una buena relación entre la posibilidad de dar fases cristal líquido y la formación de elastómeros por reacción de Diels-Alder.
- Una vez comprobado que en estos sistemas la reacción de Diels-Alder se lleva a cabo, estudiar en qué condiciones y cómo se puede observar la reacción inversa (retro-Diels-Alder).
- Entrecruzar material suficiente de alguna de las mezclas que nos permita llevar a cabo ensayos mecánicos.
- Por último estudiar las propiedades de memoria de forma de estos Elastómeros Cristal líquido.

## **CAPÍTULO VI: BIBLIOGRAFÍA**

- <sup>1</sup> R. Benavente, J. M. Pereña, M. L. Cerrada, *“Estado sólido. V: Comportamiento mecánico”* en *“Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos”*, Vol. I, Ed. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC), Madrid (2004).
- <sup>2</sup> J. P. Fernández-Blázquez, en *“Síntesis, transiciones de fase y fenómenos de orientación de cristales líquidos polímeros”* Tesis Doctoral (2005).
- <sup>3</sup> J. Watanabe, M. Hayashi, S. Kinoshita, T. Niori, *Polym. J.* **24**, 597 (1992); A. J. B. Loman, L. Van der Loes, A. Bantjes, I. Vulic, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **33**, 493 (1995); J. Watanabe, M. Hayashi, A. Morita, M. Tokita, *Macromolecules* **28**, 2083 (1995).
- <sup>4</sup> E. Pérez, *“Caracterización de polímeros en estado sólido. Resonancia Magnética Nuclear en Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos”*, Vol. I, Ed. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC), Madrid (2004).
- <sup>5</sup> R. J. Roe, A. E. Tonelli, *Macromolecules* **11**, 114 (1978); R. J. Roe, A. E. Tonelli, *Macromolecules* **12**, 878 (1979).
- <sup>6</sup> E. Pérez, A. del Campo, A. Bello, R. Benavente, *Macromolecules* **33**, 3023 (2000).
- <sup>7</sup> Aránzazu Martínez-Gómez, Juan P. Fernández-Blázquez, Antonio Bello, Ernesto Pérez *Macromolecules* **49**, 5306–5314 (2016).